

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013778447 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-262658/200127

XRAM Acc No: C01-079290

XRPX Acc No: N01-188012

Solid lithium secondary battery, has lithium ionic conductive inorganic solid electrolyte comprising sulfide on positive electrode active material of lithium containing transition metal oxide of preset potential

Patent Assignee: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001052733	A	20010223	JP 99222436	A	19990805	200127 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99222436 A 19990805

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001052733	A	9	H01M-010/36		

Abstract (Basic): JP 2001052733 A

NOVELTY - The secondary battery has solid electrolyte layer (2) between positive electrode (1) and negative plate (3). Lithium ionic conductive inorganic solid electrolyte containing sulfide as main component is formed on positive electrode active material of lithium containing transition metal oxide (L) having potential of above 3V based on lithium electrode standard. Lithium chloride is formed on portion(s) of L.

USE - For use in portable apparatuses such as personal computer and portable telephone.

ADVANTAGE - The internal impedance of lithium secondary battery is

reduced considerably.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows sectional drawing of solid lithium secondary battery.

Positive electrode (1)

Solid electrolyte layer (2)

Negative plate (3)

pp; 9 DwgNo 1/1

Title Terms: SOLID; LITHIUM; SECONDARY; BATTERY; LITHIUM; ION; CONDUCTING; INORGANIC; SOLID; ELECTROLYTIC; COMPRISE; POSITIVE; ELECTRODE; ACTIVE; MATERIAL; LITHIUM; CONTAIN; TRANSITION; METAL; OXIDE; PRESET; POTENTIAL

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-010/36

International Patent Class (Additional): H01M-004/02; H01M-004/48; H01M-004/50; H01M-004/52; H01M-004/62

File Segment: CPI; EPI

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-52733

(P2001-52733A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl'

H 01 M 10/36  
4/02  
4/48  
4/50  
4/52

識別記号

F I

H 01 M 10/36  
4/02  
4/48  
4/50  
4/52

テ-レ-ト(参考)

A 5 H 0 0 3  
A 5 H 0 1 4  
5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-222436

(22)出願日

平成11年8月5日(1999.8.5)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者

高田 和典  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者

岡田 弓子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、電解質として硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の内部インピーダンスを低減する。

【解決手段】 正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物上に、リチウム塩化物を担持させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫化物を主体とするリチウマイオン伝導性無機固体電解質とリチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活性物質を主体とした正極と負極とにより構成される全固体リチウム二次電池であり、前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持されたことを特徴とする全固体リチウム二次電池。

【請求項2】 リチウム塩化物が塩化リチウムである請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項3】 リチウム塩化物がリチウム含有遷移金属塩化物である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項4】 リチウム含有遷移金属酸化物の正極中の含有率が40重量%以上であり、かつリチウム塩化物の正極中の含有率が10重量%以下である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項5】 リチウム含有遷移金属酸化物粒子をリチウム塩化物を含有する液相と接触させ、前記リチウム含有遷移金属酸化物粒子表面に前記液相中よりリチウム塩化物を析出させることにより担持した請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項6】 リチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属元素が、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄あるいはクロムからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項7】 リチウマイオン伝導性無機固体電解質が、架橋酸素を有する硫化物系リチウマイオン伝導性無機固体電解質である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活性物質とし、電解質が硫化物を主体としたリチウマイオン伝導性固体電解質である全固体リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、パソコンコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の普及とともに、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われ、広く使用されるに至っている。最近では、上記のポータブル機器の電源としてのほか、電気自動車あるいはロードレベリング用の大型電池の需要も高まっているが、リチウム電池は一般的に電解質として有機溶媒に支持塩を溶解させた非水溶媒電解質が用いられており、この電解質が可燃性のものであることから、安全性に対する問題を解決する必要がある。

【0003】 安全性を確保するためにリチウム電池には

各種安全装置が組み込まれているが、抜本的な解決法としては、電解質として不燃性の電解質、すなわちリチウマイオン伝導性の固体電解質を用いる方法が挙げられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 電池の電極反応は、電極活性物質と電解質の界面(反応界面)で生じる。液体電解質を用いた場合には、電極活性物質を主体として構成した電極を電解質に浸漬することにより、電解質が活性物質粒子間に浸透し反応界面が形成されるが、固体電解質の場合にはこのような浸透機構はなく、あらかじめ電極活性物質と固体電解質の粉末を混合する必要がある。そのため、電解質に固体電解質を用いた全固体リチウム電池の電極は、通常電極活性物質と固体電解質の混合物である。

【0005】 しかしながら、このような反応界面は、電極活性物質と固体電解質粉末の固体同士の接触界面であり、液体電解質を用いた場合に比べ接触面積は小さなものとなる。その結果、全固体リチウム二次電池では電極の界面インピーダンスが高くなり、出力電流が小さなものとなる傾向にある。

【0006】 また、全固体リチウム二次電池の出力電流を大きなものとするために、電解質としてはイオン伝導性の高いものが望ましい。 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ などの硫化物ガラスは $10^{-4} S/cm$ を超える高いイオン伝導性を示す。またさらに、これらに $LiI$ 、 $Li_3PO_4$ などを添加したものは $10^{-3} S/cm$ 前後の高いイオン伝導性を示す。これらの硫化物を主体とするガラスにおいては、硫化物イオンが酸化物イオンに比べて分極が大きなイオンであり、リチウマイオンとの静電的な引力が小さなものとなることから、酸化物ガラスに比べて高いイオン伝導性を示すと考えられている。

【0007】 一方、電池に用いられる正極活性物質としては、電池のエネルギー密度を高いものとすることができるところから高い電極電位を示すものが好ましい。 $Li_{1-x}CoO_2$ 、 $Li_{1-x}NiO_2$ 、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ などのリチウム含有遷移金属酸化物は金属リチウム電極基準で約4V、 $Li_{1-x}NiVO_4$ 、 $Li_{1-x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 、 $Li_{1-x}MnCoO_2$ 、 $Li_{1-x}CoPO_4$ などのリチウム含有金属酸化物は4.5~5Vの高い電極電位を示す。

【0008】 しかしながら、上記の硫化物を主体とするガラスを固体電解質とし、これらリチウム含有遷移金属酸化物を電極活性物質として正極を作製すると、電極インピーダンスが高くなり、大電流での作動が困難である課題を有していた。

【0009】 本発明は、上記の課題を解決するものであり、電極インピーダンスを低減し、出力電流特性に優れた全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するためには本発明の全固体リチウム二次電池は、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質と、リチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を主体とする正極と、負極とにより構成され、前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持されているものである。このことにより、電極インピーダンスを低減し、出力電流特性に優れた全固体リチウム二次電池を得ることができる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質と、リチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を主体とする正極と、負極とにより構成され、前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持された全固体リチウム二次電池である。

【0012】リチウム塩化物として塩化リチウム、あるいはリチウム含有遷移金属塩化物を用いる。

【0013】また、リチウム含有遷移金属酸化物の正極中の含有率を40重量%以上、リチウム塩化物の正極中の含有率を10重量%以下とする。

【0014】さらに、リチウム含有遷移金属酸化物粒子を、リチウム塩化物を含有する液相と接触させ、リチウム含有遷移金属酸化物粒子表面にこの液相中よりリチウム塩化物を析出させることにより担持したものである。

【0015】また、リチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属元素として、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄あるいはクロムからなる群より選ばれる少なくとも一種を用いる。

【0016】またリチウムイオン伝導性無機固体電解質として、架橋酸素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いる。

【0017】硫化物を主体とする固体電解質ガラスとリチウム含有遷移金属酸化物から構成される電極において、インピーダンスが高い値を示す原因について、発明者らは以下のように考えている。

【0018】電解質を電気化学的に酸化分極すると、一般的に電極界面におけるカチオンの濃度は低下する。特に、先に述べたように硫化物を主体とするガラス中においては、硫化物イオンとリチウムイオンの間の静電的引力が小さなものであるためにカチオン（リチウムイオン）の濃度が極めて低いものとなる。その結果、電極界面において電流を流す役割を担うリチウムイオンが不足し、界面インピーダンスが大きなものとなり、大電流での作動が困難となる。

【0019】これに対して、本発明のように電極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物の表面にリチウム塩

化物を担持させると、塩化物イオンのアニオン性が強いためにリチウムイオンとの間の静電的な引力が増加し、塩化物イオンがリチウムイオンを捕捉するため電極界面でのリチウムイオンの欠乏を防ぐことができる。

【0020】一般的に、リチウムイオン伝導体においてアニオンは不動の副格子を形成しており、このようにアニオンとリチウムイオンの間の静電引力が増加するとイオン伝導性は低下する。しかしながら、正極活物質界面において、固体電解質は強い電気化学的な酸化状態にあるため、塩化物イオンのアニオン性も非分極状態に比較して弱いものとなり、イオン伝導性を阻害する効果は小さなものとなる。

【0021】このような構造により、電解質が硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質を主体とし、かつ正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物である全固体リチウム二次電池において、前記酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持することにより、電極インピーダンスを低減し、作動電流特性に優れた全固体リチウム二次電池を得ることができる。

【0022】このように硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質を酸化分極した際にリチウムイオンが不足する現象は、リチウム電極基準で3.0V以上の分極を行った際に顕著であり、そのため電池の作動中に正極活物質がリチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物である全固体リチウム二次電池において本発明の効果は大きなものとなる。

【0023】リチウム塩化物としては、塩化物イオンのアニオン性が高く、またリチウムイオンの濃度を高めることができることから、塩化リチウムが好ましく用いられる。

【0024】また、 $\text{Li}_5\text{CrCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{VC}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CrCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$ などのリチウム含有遷移金属塩化物はリチウムイオン伝導性とともに電子伝導性をも有する。これらをリチウム含有遷移金属酸化物表面に担持することにより電極に電子伝導性も付与され、電極インピーダンスが低減される。特に電気化学的な酸化環境におかれた場合、これらのリチウム含有遷移金属塩化物からは電子の放出が起こり、それにより生じた正孔がホッピングすることにより電子伝導性が向上する。そのため、リチウム塩化物としてはリチウム含有遷移金属塩化物が好ましく用いられ、特に3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物表面に担持した場合にはその効果は大きい。

【0025】本発明による全固体リチウム二次電池の正極は、電極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物を40重量%以上、リチウム塩化物を10重量%以下含有する。

【0026】リチウム含有遷移金属酸化物の含有比率が低い場合には、電池の容量が低いものとなるのみならず、この電極活物質間の電子伝導性が低くなり、電極インピーダンスが高いものとなる。このため、正極中のリチウム含有遷移金属酸化物は40重量%以上必要である。一方、リチウム含有遷移金属酸化物の含有比率が高くなりすぎると固体電解質との接触面積が低くなり、電極の反応速度が低下する。高容量化と高い反応速度を確保するために、特に好ましいリチウム含有遷移金属酸化物の含有比率は60重量%以上90重量%以下である。

【0027】一方、リチウム塩化物のイオン伝導性は一般的に硫化物を主体とするリチウム伝導性無機固体電解質よりも低いため、リチウム塩化物の含有量が多くなりすぎると電極内のイオン伝導性が低下する。そのため、好ましいリチウム塩化物の含有率は10重量%以下である。リチウム塩化物によるインピーダンスを低減する機構は、電極活物質と固体電解質界面におけるものであるために、活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物表面をリチウム塩化物により膜状に被覆した状態で局在していることが好ましい。

【0028】リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $\text{LiC}_1-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などの塩化物イオンを含むものも公知であり、このような固体電解質と電極活物質を混合すると、電極活物質表面に塩化物イオンが存在する状態となる。しかしながら、本発明における全固体リチウム二次電池は上記のような活物質表面に塩化物イオンが局在するものであり、このような塩化物イオンを含有した固体電解質と電極活物質の混合体を電極としたものとは異なったものである。

【0029】このように界面のみに分布させるためには、さらにリチウム塩化物の含有量を5重量%以下まで減らすことが好ましい。リチウム塩化物の含有量が5重量%を超える場合には、電極界面以外にもリチウム塩化物が存在しやすくなり、電極内のイオン伝導性を阻害する作用も生じる。また、本発明の効果を得るためにリチウム塩化物の含有量の下限は、0.05重量%である。

【0030】また、このようにリチウム含有遷移金属酸化物上に、リチウム塩化物を膜状に担持するためには、リチウム含有遷移金属酸化物粒子を、リチウム塩化物を含む液相と接触させ、この液相からリチウム塩化物をリチウム含有遷移金属酸化物粒子表面に析出させることにより担持することが好ましい。

【0031】リチウム含有遷移金属酸化物粒子表面に、液相からリチウム塩化物を析出させる方法としては、リチウム塩化物の溶液中にリチウム含有遷移金属酸化物粒子を浸漬し、溶媒を蒸発させる方法をとることができる。また、リチウム塩化物を融点以上に加熱した融液をリチウム含有遷移金属酸化物粒子表面で冷却することによっても同様の析出形態を取ることができる。しかしながら、薄膜化が可能であり、工程において高温プロセス

を必要としないこと、さらにリチウム塩化物融液とリチウム含有遷移金属酸化物とが反応し、別の化合物を形成する可能性が少ないとから、前者の溶液を用いる方法が好ましい。

【0032】このようにして得た、表面にリチウム塩化物を膜状に担持したリチウム含有遷移金属酸化物複合体を電極に用いることで、電極インピーダンスの低い全固体リチウム二次電池を得ることができる。

【0033】電極活物質として用いるリチウム含有遷移金属酸化物として本発明の効果が大きなものは、遷移金属元素が、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄あるいはクロムからなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素である。これらの遷移金属元素を含有するリチウム含有遷移金属酸化物は、電池を作動させることによってリチウムイオンの脱離反応が生じ、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などは金属リチウム電極基準で約4V、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiVO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnCoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$ などは4.5～5Vの高い電極電位を示すため、本発明によるインピーダンスを低減する効果が特に大きなものとなる。

【0034】本発明に用いられる硫化物を主体とする固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物ガラス、さらにはこれらに $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ などを添加したものである。これらは、 $10^{13}\text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導性を示すことから、電極内でのリチウムイオン伝導性が高いものとなる。さらに、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として架橋酸素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた場合には、リチウム塩化物を加えることにより生じる塩化物イオンとともに、酸化物イオンがリチウムイオンを捕捉する作用も生じ、電極界面におけるリチウムイオン濃度がさらに高いものとなる。

### 【0035】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0036】(実施例1) 本実施例においては、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質として $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を用い、リチウム含有遷移金属酸化物として $\text{LiCoO}_2$ 、リチウム塩化物として塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )を用い、全固体リチウム二次電池を作製した。

【0037】まず、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質を、以下の方法により合成した。出発物質としてリン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )と硫化ケイ素( $\text{SiS}_2$ )をモル比で1:63:36の比で混合し、この出発物質の混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝を織型炉に入れアルゴン気流中で950℃まで加熱し、混合物

を溶融状態とした。2時間加熱の後、融液を双ローラーに滴下し急冷し、0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - 0.63Li<sub>2</sub>S - 0.36Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質を得た。この固体電解質を粉碎し、粉末状とした。

【0038】リチウム含有遷移金属酸化物としてのLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>は、酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)と炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を、Co/Li=1の比となるよう秤量、混合し、大気中900°Cで焼成することにより合成了。

【0039】次に、LiCl<sub>1</sub>を水に溶解し、この水溶液にLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を浸漬した。ただし、この際にLiCl<sub>1</sub>濃度をさまざまに変化させ、Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>に担持するLiCl<sub>1</sub>を変化させた。このLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を懸濁したLiCl<sub>1</sub>の水溶液を100°Cで減圧し水を蒸発させ、LiCl<sub>1</sub>を表面に担持したLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を作製した。また比較例として、LiCl<sub>1</sub>水溶液に代えて、LiCl<sub>1</sub>を溶解しない水にLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を浸漬した後水を蒸発させた。

【0040】このようにして得たLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>-LiCl<sub>1</sub>複合体と固体電解質粉末を重量比で7:3で混合し、全固体リチウム二次電池用の正極材料とした。

【0041】上記各方法により得られた材料を用いて全固体リチウム二次電池を構成した。本実施例における全固体リチウム二次電池の断面図を図1に示す。図1において、1は正極であり、上記で得た正極材料を31mg秤量したもの用いた。2はリチウムイオン伝導性固体電解質層であり、厚さ0.1mmのリチウム箔よりなる負極材料3とともに直径10mmの円筒状に正極材料と三層一体に加圧成型した。この一体成型したペレットをステンレス製の電池容器4に入れ、絶縁性ガスケット5を介しステンレス製の蓋6により密封した。

【0042】このようにして作製した全固体リチウム二次電池を50μAの定電流で0.5mAhの電気量を充電し、充電後の電池のインピーダンスを交流インピーダンス法により測定した。その結果得られた正極中のLiCl<sub>1</sub>含有率(重量比)とインピーダンスの関係を表1に示した。

【0043】

【表1】

LiCl <sub>1</sub> 含有率 [重量%]	インピーダンス [Ω]
0	380
0.05	270
0.1	210
0.2	190
0.5	180
1.0	170
2.0	190
5.0	210
10.0	340
20.0	650

【0044】表1より明らかなように、LiCl<sub>1</sub>をLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減できることがわかった。また、LiCl<sub>1</sub>含有率が0.05~1.0重量%の範囲では、比較例としてLiCl<sub>1</sub>を用いることなしに作製した全固体リチウム二次電池に比べて低いインピーダンスを示した。

【0045】(実施例2)本実施例においては、リチウム塩化物としてLi<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属塩化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0046】まず、LiCl<sub>1</sub>とCoCl<sub>2</sub>をモル比で1:1の割合で水に溶解し、LiCl<sub>1</sub>-CoCl<sub>2</sub>水溶液を調製した。この水溶液に実施例1と同様の方法でLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を浸漬した後、水を蒸発させ、Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>を表面に担持したLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を得た。

【0047】Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>-LiCl<sub>1</sub>複合体に代えて、このようにして得たLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>複合体を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製した。

【0048】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した。その結果を表2に示す。

【0049】

【表2】

Li <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> 含有率 [重量%]	インピーダンス [Ω]
0	380
0.05	290
0.1	230
0.2	210
0.5	200
1.0	170
2.0	190
5.0	210
10.0	290
20.0	410

【0050】表2より明らかなように、Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>

を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。また、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ 含有率が0.05~1.0重量%の範囲では、比較例として $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を用いることなしに作製した全固体リチウム二次電池に比べて低いインピーダンスを示した。

【0051】(実施例3) 本実施例においては、実施例2で用いた $\text{LiCl}-\text{CoCl}_4$ 水溶液に代えて、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を溶解した水溶液を用いて全固体リチウム二次電池を作製した以外は実施例2と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0052】 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ は、以下の方法で合成した。出発材料としては、塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )と塩化コバルト( $\text{CoCl}_2$ )を用いた。これらをモル比で2:1の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発材料の混合物を封入したガラス管を500°Cで3日間加熱した。その後、乳鉢で粉碎し、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を得た。

【0053】このようにして得た $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を水に溶解させた水溶液を用い、実施例2と同様の方法で $\text{LiCoO}_2$ 表面に $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を担持し、この複合体を用い全固体リチウム二次電池を作製した。

【0054】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した結果、電池のインピーダンスは実施例2とほぼ同じ値を示し、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0055】(実施例4) 本実施例においては、リチウム塩化物として $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属塩化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0056】まず、 $\text{LiCl}$ と $\text{MnCl}_2$ をモル比で1:1の割合で水に溶解し、 $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ 水溶液を調製した。この水溶液に実施例1と同様の方法で $\text{LiCoO}_2$ 粉末を浸漬した後、水を蒸発させ、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を表面に担持した $\text{LiCoO}_2$ を得た。

【0057】 $\text{LiCoO}_2-\text{LiCl}$ 複合体に代えて、このようにして得た $\text{LiCoO}_2-\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ 複合体を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製した。

【0058】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した。その結果、 $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0059】(実施例5) 本実施例においては、リチウム塩化物として $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属塩化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で

全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0060】まず、 $\text{LiCl}$ と $\text{FeCl}_2$ をモル比で1:1の割合で水に溶解し、 $\text{LiCl}-\text{FeCl}_2$ 水溶液を調製した。この水溶液に実施例1と同様の方法で $\text{LiCoO}_2$ 粉末を浸漬した後、水を蒸発させ、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を表面に担持した $\text{LiCoO}_2$ を得た。

【0061】 $\text{LiCoO}_2-\text{LiCl}$ 複合体に代えて、このようにして得た $\text{LiCoO}_2-\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ 複合体を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製した。

【0062】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した。その結果、 $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0063】(実施例6) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0064】まず、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を以下の方法で合成した。

【0065】出発物質としては、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を用いた。これらの出発材料を、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ の組成比となるよう混合し、大気中、850°Cで8時間焼成した。

【0066】実施例1における $\text{LiCoO}_2$ に代えて、このようにして得た $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0067】その結果、 $\text{LiCl}$ を $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0068】(実施例7) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0069】まず、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を以下の方法により合成した。

【0070】出発物質としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ を用い、これらの出発材料を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=1:0.5:1.5$ の組成比となるよう混合し、大気中、850°Cで8時間焼成した。

【0071】このようにして合成した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を実施例1における $\text{LiCoO}_2$ に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0072】その結果、 $\text{LiCl}$ を1.0wt%担持す

ることにより、電池のインピーダンスはLiClO<sub>2</sub>を担持しない場合に比べて1/4以下にまで低下した。本実施例においてインピーダンス低減の効果が極めて顕著であった理由としては、正極活性物質が4.5V以上の高い電位を示すことから、LiClO<sub>2</sub>を担持する効果が大きなものとなっているものと考えられる。

【0073】以上のように、LiClO<sub>2</sub>をLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0074】(実施例8) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてLiCoMnO<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0075】まず、LiCoMnO<sub>4</sub>を以下の方法により合成した。

【0076】出発物質としては、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Co(OH)<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>を用い、これらの出発材料を、Li:Co:Mn=1:1:1の組成比となるよう混合し、大気中、850°Cで8時間焼成した。

【0077】このようにして合成したLiCoMnO<sub>4</sub>を実施例1におけるLiCoO<sub>2</sub>に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0078】その結果、LiClO<sub>2</sub>をLiCoMnO<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0079】(実施例9) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてLiNiVO<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0080】LiNiVO<sub>4</sub>は、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸ニッケル(NiCO<sub>3</sub>)、酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)をモル比で、1:2:1の比となるよう混合し、大気中、600°Cで24時間加熱して合成した。

【0081】このようにして合成したLiNiVO<sub>4</sub>を実施例1におけるLiCoO<sub>2</sub>に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0082】その結果、LiClO<sub>2</sub>をLiNiVO<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0083】(実施例10) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてLiCoPO<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0084】LiCoPO<sub>4</sub>は、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、酸化リン(P

<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)をモル比で、3:2:3の比で混合し、大気中、800°Cで24時間加熱して合成した。

【0085】このようにして合成したLiCoPO<sub>4</sub>を実施例1におけるLiCoO<sub>2</sub>に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0086】その結果、LiClO<sub>2</sub>をLiCoPO<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0087】(実施例11) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>で表される非晶質固体電解質に代えて、0.05Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0088】0.05Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質は、出発物質としてオルトケイ酸リチウム(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)、硫化リチウムと硫化ケイ素をモル比で5:60:35の比で混合した混合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成した。

【0089】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびにLiClO<sub>2</sub>を担持しないLiCoO<sub>2</sub>を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。その結果、LiClO<sub>2</sub>をLiCoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0090】(実施例12) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>で表される非晶質固体電解質に代えて、0.05Li<sub>2</sub>O-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0091】0.05Li<sub>2</sub>O-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質は、出発物質として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、硫化リチウム、硫化ケイ素をモル比で5:60:35の比で混合した混合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成した。

【0092】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびにLiClO<sub>2</sub>を担持しないLiCoO<sub>2</sub>を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。その結果、LiClO<sub>2</sub>をLiCoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンス

を低減できることがわかった。

【0093】(実施例13) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0094】 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質は、出発物質として硫化リチウムと硫化ケイ素をモル比で6:4の比で混合した混合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成した。

【0095】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびに $\text{LiC}_1$ を担持しない $\text{LiCoO}_2$ を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価したところ、 $\text{LiC}_1$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減できることがわかった。

【0096】(実施例14) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{P}_2\text{S}_5$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0097】先ず、出発物質として、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )と硫化燐( $\text{P}_2\text{S}_5$ )をモル比で3:2の割合で混合した。この混合物を石英管中に封入し、900°Cで溶融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{P}_2\text{S}_5$ で表される非晶質固体電解質を得た。

【0098】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびに $\text{LiC}_1$ を担持しない $\text{LiCoO}_2$ を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価したところ、 $\text{LiC}_1$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減できることがわかった。

【0099】(実施例15) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$ で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0100】先ず、出発物質として、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )と硫化ホウ素( $\text{B}_2\text{S}_3$ )をモル比で1:1の割合で混合したもの用いた以外は実施例14と同様の方

法により $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$ で表される非晶質固体電解質を得た。

【0101】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびに $\text{LiC}_1$ を担持しない $\text{LiCoO}_2$ を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価したところ、 $\text{LiC}_1$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0102】なお、本発明の実施例においては、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ などリチウム電極基準で4.0V以上の電位を示すものについてのみ説明を行ったが、 $\text{V}_2\text{O}_5$ あるいは $\text{MnO}_2$ などの3.0~4.0Vの電位を示すものについても同様の効果を得ることができる。

【0103】また、本発明の実施例においては、負極活物質として金属リチウムを用いた全固体リチウム二次電池について説明を行った。これは、正極インピーダンスを測定するにあたり、負極としてはインピーダンスの低いものを選択することで、本発明の効果が顕著に現れるためである。負極活物質としては、その他インジウム-リチウム合金などのリチウム含有合金、あるいは黒鉛-リチウム層間化合物、さらには $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ や $\text{WO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ などの遷移金属酸化物や硫化物を用いた場合も同様の効果が得られることも言うまでもなく、本発明における全固体リチウム二次電池は、負極活物質として金属リチウムを用いたものに限定されるものではない。

【0104】また、本発明の実施例においては、リチウムイオン伝導性固体電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系などのものについてのみ説明を行ったが、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 等の実施例で説明を行わなかった他の硫化物系固体電解質などを用いた場合も同様の効果が得られることもいうまでもない。

【0105】

【発明の効果】以上のように、電解質が硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を主体とし、かつ正極活物質がリチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物である全固体リチウム二次電池において、前記酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物を担持することで、全固体リチウム二次電池のインピーダンスを低減することができた。

【図面の簡単な説明】

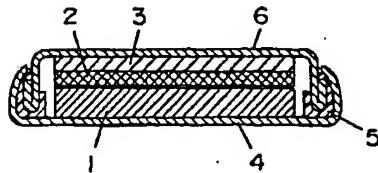
【図1】本発明の一実施例における全固体リチウム二次電池の構成断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 固体電解質層
- 3 負極
- 4 電池容器
- 5 ガスケット

6 盖

【図1】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
H 01 M 4/62

識別記号

F I  
H 01 M 4/62

テ-テ-ド (参考)  
Z

F ターム(参考) 5H003 AA01 BB04 BD04  
5H014 AA02 EE10 IIII01 IIII04  
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AL12 AM11  
AM12 BJ03 BJ16 DJ09 EJ03  
EJ05 HJ01

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-52733

(P2001-52733A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl.  
H 0 1 M 10/36  
4/02  
4/48  
4/50  
4/52

該別記号

F I  
H 0 1 M 10/36  
4/02  
4/48  
4/50  
4/52

テ-マ-ト(参考)  
A 5 H 0 0 3  
A 5 H 0 1 4  
5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平11-222436

(22)出願日 平成11年8月5日(1999.8.5)

(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 高田 和典  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 岡田 弓子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74)代理人 100097445  
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】全固体リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、電解質として硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の内部インピーダンスを低減する。

【解決手段】正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物上に、リチウム塩化物を担持させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質とリチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活性物質を主体とした正極と負極とにより構成される全固体リチウム二次電池であり、前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持されたことを特徴とする全固体リチウム二次電池。

【請求項2】 リチウム塩化物が塩化リチウムである請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項3】 リチウム塩化物がリチウム含有遷移金属塩化物である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項4】 リチウム含有遷移金属酸化物の正極中の含有率が40重量%以上であり、かつリチウム塩化物の正極中の含有率が10重量%以下である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項5】 リチウム含有遷移金属酸化物粒子をリチウム塩化物を含有する液相と接触させ、前記リチウム含有遷移金属酸化物粒子表面に前記液相中よりリチウム塩化物を析出させることにより担持した請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項6】 リチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属元素が、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄あるいはクロムからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項7】 リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、架橋酸素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質である請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活性物質とし、電解質が硫化物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質である全固体リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の普及とともに、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われ、広く使用されるに至っている。最近では、上記のポータブル機器の電源としてのほか、電気自動車あるいはロードレベリング用の大型電池の需要も高まっているが、リチウム電池は一般的に電解質として有機溶媒に支持塩を溶解させた非水溶媒電解質が用いられており、この電解質が可燃性のものであることから、安全性に対する問題を解決する必要がある。

【0003】 安全性を確保するためにリチウム電池には

各種安全装置が組み込まれているが、抜本的な解決法としては、電解質として不燃性の電解質、すなわちリチウムイオン伝導性の固体電解質を用いる方法が挙げられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 電池の電極反応は、電極活性物質と電解質の界面(反応界面)で生じる。液体電解質を用いた場合には、電極活性物質を主体として構成した電極を電解質に浸漬することにより、電解質が活性物質粒子間に浸透し反応界面が形成されるが、固体電解質の場合にはこのような浸透機構はなく、あらかじめ電極活性物質と固体電解質の粉末を混合する必要がある。そのため、電解質に固体電解質を用いた全固体リチウム電池の電極は、通常電極活性物質と固体電解質の混合物である。

【0005】 しかしながら、このような反応界面は、電極活性物質と固体電解質粉末の固体同士の接触界面であり、液体電解質を用いた場合に比べ接触面積は小さなものとなる。その結果、全固体リチウム二次電池では電極の界面インピーダンスが高くなり、出力電流が小さなものとなる傾向にある。

【0006】 また、全固体リチウム二次電池の出力電流を大きなものとするために、電解質としてはイオン伝導性の高いものが望ましい。 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ などの硫化物ガラスは $10^{-4} S/cm$ を超える高いイオン伝導性を示す。またさらに、これらに $LiI$ 、 $Li_3PO_4$ などを添加したものは $10^{-3} S/cm$ 前後の高いイオン伝導性を示す。これらの硫化物を主体とするガラスにおいては、硫化物イオンが酸化物イオンに比べて分極が大きなイオンであり、リチウムイオンとの静電的な引力が小さなものとなることから、酸化物ガラスに比べて高いイオン伝導性を示すと考えられている。

【0007】 一方、電池に用いられる正極活性物質としては、電池のエネルギー密度を高いものとすることができるところから高い電極電位を示すものが好ましい。 $Li_{1-x}CoO_2$ 、 $Li_{1-x}NiO_2$ 、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ などのリチウム含有遷移金属酸化物は金属リチウム電極基準で約4V、 $Li_{1-x}NiVO_4$ 、 $Li_{1-x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 、 $Li_{1-x}MnCoO_2$ 、 $Li_{1-x}CoPO_4$ などのリチウム含有金属酸化物は4.5~5Vの高い電極電位を示す。

【0008】 しかしながら、上記の硫化物を主体とするガラスを固体電解質とし、これらリチウム含有遷移金属酸化物を電極活性物質として正極を作製すると、電極インピーダンスが高くなり、大電流での作動が困難である課題を有していた。

【0009】 本発明は、上記の課題を解決するものであり、電極インピーダンスを低減し、出力電流特性に優れた全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の全固体リチウム二次電池は、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質と、リチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を主体とする正極と、負極により構成され、前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持されているものである。このことにより、電極インピーダンスを低減し、出力電流特性に優れた全固体リチウム二次電池を得ることができる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質と、リチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極活物質を主体とする正極と、負極により構成され、前記リチウム含有遷移金属酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持された全固体リチウム二次電池である。

【0012】リチウム塩化物として塩化リチウム、あるいはリチウム含有遷移金属塩化物を用いる。

【0013】また、リチウム含有遷移金属酸化物の正極中の含有率を40重量%以上、リチウム塩化物の正極中の含有率を10重量%以下とする。

【0014】さらに、リチウム含有遷移金属酸化物粒子を、リチウム塩化物を含有する液相と接触させ、リチウム含有遷移金属酸化物粒子表面にこの液相中よりリチウム塩化物を析出させることにより担持したものである。

【0015】また、リチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属元素として、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄あるいはクロムからなる群より選ばれる少なくとも一種を用いる。

【0016】またリチウムイオン伝導性無機固体電解質として、架橋酸素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いる。

【0017】硫化物を主体とする固体電解質ガラスとリチウム含有遷移金属酸化物から構成される電極において、インピーダンスが高い値を示す原因について、発明者らは以下のように考えている。

【0018】電解質を電気化学的に酸化分極すると、一般的に電極界面におけるカチオンの濃度は低下する。特に、先に述べたように硫化物を主体とするガラス中においては、硫化物イオンとリチウムイオンの間の静電的な引力が小さなものであるためにカチオン（リチウムイオン）の濃度が極めて低いものとなる。その結果、電極界面において電流を流す役割を担うリチウムイオンが不足し、界面インピーダンスが大きなものとなり、大電流での作動が困難となる。

【0019】これに対して、本発明のように電極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物の表面にリチウム塩

化物を担持させると、塩化物イオンのアニオン性が強いためにリチウムイオンとの間の静電的な引力が増加し、塩化物イオンがリチウムイオンを捕捉するため電極界面でのリチウムイオンの欠乏を防ぐことができる。

【0020】一般的に、リチウムイオン伝導体においてアニオンは不動の副格子を形成しており、このようにアニオンとリチウムイオンの間の静電引力が増加するとイオン伝導性は低下する。しかしながら、正極活物質界面において、固体電解質は強い電気化学的な酸化状態にあるため、塩化物イオンのアニオン性も非分極状態に比較して弱いものとなり、イオン伝導性を阻害する効果は小さなものとなる。

【0021】このような機構により、電解質が硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質を主体とし、かつ正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物である全固体リチウム二次電池において、前記酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物が担持することにより、電極インピーダンスを低減し、作動電流特性に優れた全固体リチウム二次電池を得ることができる。

【0022】このように硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性無機固体電解質を酸化分極した際にリチウムイオンが不足する現象は、リチウム電極基準で3.0V以上の分極を行った際に顕著であり、そのため電池の作動中に正極活物質がリチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物である全固体リチウム二次電池において本発明の効果は大きなものとなる。

【0023】リチウム塩化物としては、塩化物イオンのアニオン性が高く、またリチウムイオンの濃度を高めることができることから、塩化リチウムが好ましく用いられる。

【0024】また、 $Li_5CrCl_2$ 、 $Li_2TiCl_4$ 、 $Li_2VC_4$ 、 $Li_2CrCl_4$ 、 $Li_2MnCl_4$ 、 $Li_2FeCl_4$ 、 $Li_2CoCl_4$ 、 $Li_2NiCl_4$ 、 $Li_2CuCl_4$ などのリチウム含有遷移金属塩化物はリチウムイオン伝導性とともに電子伝導性をも有する。これらをリチウム含有遷移金属酸化物表面に担持することにより電極に電子伝導性も付与され、電極インピーダンスが低減される。特に電気化学的な酸化環境におかれた場合、これらのリチウム含有遷移金属塩化物からは電子の放出が起こり、それにより生じた正孔がホッピングすることにより電子伝導性が向上する。そのため、リチウム塩化物としてはリチウム含有遷移金属塩化物が好ましく用いられ、特に3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物表面に担持した場合にはその効果は大きい。

【0025】本発明による全固体リチウム二次電池の正極は、電極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物を40重量%以上、リチウム塩化物を10重量%以下含有する。

【0026】リチウム含有遷移金属酸化物の含有比率が低い場合には、電池の容量が低いものとなるのみならず、この電極活物質間の電子伝導性が低くなり、電極インピーダンスが高いものとなる。このため、正極中のリチウム含有遷移金属酸化物は40重量%以上必要である。一方、リチウム含有遷移金属酸化物の含有比率が高くなりすぎると固体電解質との接触面積が低くなり、電極の反応速度が低下する。高容量化と高い反応速度を確保するために、特に好ましいリチウム含有遷移金属酸化物の含有比率は60重量%以上90重量%以下である。

【0027】一方、リチウム塩化物のイオン伝導性は一般的に硫化物を主体とするリチウム伝導性無機固体電解質よりも低いため、リチウム塩化物の含有量が多くなりすぎると電極内のイオン伝導性が低下する。そのため、好ましいリチウム塩化物の含有率は10重量%以下である。リチウム塩化物によるインピーダンスを低減する機構は、電極活物質と固体電解質界面におけるものであるために、活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物表面をリチウム塩化物により膜状に被覆した状態で局在していることが好ましい。

【0028】リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $\text{LiC}_1-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などの塩化物イオンを含むものも公知であり、このような固体電解質と電極活物質を混合すると、電極活物質表面に塩化物イオンが存在する状態となる。しかしながら、本発明における全固体リチウム二次電池は上記のような活物質表面に塩化物イオンが局在するものであり、このような塩化物イオンを含有した固体電解質と電極活物質の混合体を電極としたものとは異なったものである。

【0029】このように界面のみに分布させるためにには、さらにリチウム塩化物の含有量を5重量%以下まで減らすことが好ましい。リチウム塩化物の含有量が5重量%を超える場合には、電極界面以外にもリチウム塩化物が存在しやすくなり、電極内のイオン伝導性を阻害する作用も生じる。また、本発明の効果を得るためのリチウム塩化物の含有量の下限は、0.05重量%である。

【0030】また、このようにリチウム含有遷移金属酸化物上に、リチウム塩化物を膜状に担持するためには、リチウム含有遷移金属酸化物粒子を、リチウム塩化物を含む液相と接触させ、この液相からリチウム塩化物をリチウム含有遷移金属酸化物粒子表面に析出させることにより担持することが好ましい。

【0031】リチウム含有遷移金属酸化物粒子表面に、液相からリチウム塩化物を析出させる方法としては、リチウム塩化物の溶液中にリチウム含有遷移金属酸化物粒子を浸漬し、溶液を蒸発させる方法をとることができる。また、リチウム塩化物を融点以上に加熱した融液をリチウム含有遷移金属酸化物粒子表面で冷却することによっても同様の析出形態を取ることができる。しかしながら、薄膜化が可能であり、工程において高温プロセス

を必要としないこと、さらにリチウム塩化物融液とリチウム含有遷移金属酸化物とが反応し、別の化合物を形成する可能性が少ないとから、前者の溶液を用いる方法が好ましい。

【0032】このようにして得た、表面にリチウム塩化物を膜状に担持したリチウム含有遷移金属酸化物複合体を電極に用いることで、電極インピーダンスの低い全固体リチウム二次電池を得ることができる。

【0033】電極活物質として用いるリチウム含有遷移金属酸化物として本発明の効果が大きなものは、遷移金属元素が、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、鉄あるいはクロムからなる群より選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素である。これらの遷移金属元素を含有するリチウム含有遷移金属酸化物は、電池を作動させることによってリチウムイオンの脱離反応が生じ、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などは金属リチウム電極基準で約4V、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiVO}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnCoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{COPo}_4$ などは4.5～5Vの高い電極電位を示すため、本発明によるインピーダンスを低減する効果が特に大きなものとなる。

【0034】本発明に用いられる硫化物を主体とする固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物ガラス、さらにはこれらに $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ などを添加したものである。これらは、 $10^{13}\text{S}/\text{cm}$ 以上の高いイオン伝導性を示すことから、電極内でのリチウムイオン伝導性が高いものとなる。さらに、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として架橋酸素を有する硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた場合には、リチウム塩化物を加えることにより生じる塩化物イオンとともに、酸化物イオンがリチウムイオンを捕捉する作用も生じ、電極界面におけるリチウムイオン濃度がさらに高いものとなる。

【0035】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0036】(実施例1) 本実施例においては、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質として0.01 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -0.63 $\text{Li}_2\text{S}$ -0.36 $\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を用い、リチウム含有遷移金属酸化物として $\text{LiCoO}_2$ 、リチウム塩化物として塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )を用い、全固体リチウム二次電池を作製した。

【0037】まず、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質を、以下の方法により合成した。出発物質としてリン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )と硫化ケイ素( $\text{SiS}_2$ )をモル比で1:63:36の比で混合し、この出発物質の混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝を織型炉に入れアルゴン気流中で950°Cまで加熱し、混合物

を溶融状態とした。2時間加熱の後、融液を双ローラーに滴下し急冷し、0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—0.63Li<sub>2</sub>S—0.36Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質を得た。この固体電解質を粉碎し、粉末状とした。

【0038】リチウム含有遷移金属酸化物としてのLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>は、酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)と炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を、Co/Li=1の比となるよう秤量、混合し、大気中900°Cで焼成することにより合成了。

【0039】次に、LiCl<sub>1</sub>を水に溶解し、この水溶液にLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を浸漬した。ただし、この際にLiCl<sub>1</sub>濃度をさまざまに変化させ、Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>に担持するLiCl<sub>1</sub>を変化させた。このLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を懸濁したLiCl<sub>1</sub>の水溶液を100°Cで減圧し水を蒸発させ、LiCl<sub>1</sub>を表面に担持したLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を作製した。また比較例として、LiCl<sub>1</sub>水溶液に代えて、LiCl<sub>1</sub>を溶解しない水にLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を浸漬した後水を蒸発させた。

【0040】このようにして得たLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>—LiCl<sub>1</sub>複合体と固体電解質粉末を重量比で7:3で混合し、全固体リチウム二次電池用の正極材料とした。

【0041】上記各方法により得られた材料を用いて全固体リチウム二次電池を構成した。本実施例における全固体リチウム二次電池の断面図を図1に示す。図1において、1は正極であり、上記で得た正極材料を31mg秤量したものを用いた。2はリチウムイオン伝導性固体電解質層であり、厚さ0.1mmのリチウム箔よりなる負極材料3とともに直径10mmの円筒状に正極材料と三層一体に加圧成型した。この一体成型したペレットをステンレス製の電池容器4に入れ、絶縁性ガスケット5を介しステンレス製の蓋6により密封した。

【0042】このようにして作製した全固体リチウム二次電池を50μAの定電流で0.5mA·hの電気量を充電し、充電後の電池のインピーダンスを交流インピーダンス法により測定した。その結果得られた正極中のLiCl<sub>1</sub>含有率(重量比)とインピーダンスの関係を表1に示した。

【0043】

【表1】

LiCl <sub>1</sub> 含有率 [重量%]	インピーダンス [Ω]
0	380
0.05	270
0.1	210
0.2	190
0.5	180
1.0	170
2.0	190
5.0	210
10.0	340
20.0	650

【0044】表1より明らかなように、LiCl<sub>1</sub>をLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減できることがわかった。また、LiCl<sub>1</sub>含有率が0.05~1.0重量%の範囲では、比較例としてLiCl<sub>1</sub>を用いることなしに作製した全固体リチウム二次電池に比べて低いインピーダンスを示した。

【0045】(実施例2)本実施例においては、リチウム塩化物としてLi<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属塩化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0046】まず、LiCl<sub>1</sub>とCoCl<sub>2</sub>をモル比で1:1の割合で水に溶解し、LiCl<sub>1</sub>—CoCl<sub>2</sub>水溶液を調製した。この水溶液に実施例1と同様の方法でLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を浸漬した後、水を蒸発させ、Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>を表面に担持したLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>を得た。

【0047】Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>—LiCl<sub>1</sub>複合体に代えて、このようにして得たLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>—Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>複合体を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製した。

【0048】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した。その結果を表2に示す。

【0049】

【表2】

Li <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> 含有率 [重量%]	インピーダンス [Ω]
0	380
0.05	290
0.1	230
0.2	210
0.5	200
1.0	170
2.0	190
5.0	210
10.0	290
20.0	410

【0050】表2より明らかなように、Li<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>

を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。また、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ 含有率が0.05~10重量%の範囲では、比較例として $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を用いることなしに作製した全固体リチウム二次電池に比べて低いインピーダンスを示した。

【0051】(実施例3) 本実施例においては、実施例2で用いた $\text{LiCl}-\text{CoCl}_4$ 水溶液に代えて、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を溶解した水溶液を用いて全固体リチウム二次電池を作製した以外は実施例2と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0052】 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ は、以下の方法で合成した。出発材料としては、塩化リチウム( $\text{LiCl}$ )と塩化コバルト( $\text{CoCl}_2$ )を用いた。これらをモル比で2:1の割合で混合した後、ペレット状に加圧成形し、ガラス管中に減圧封入した。この出発材料の混合物を封入したガラス管を500°Cで3日間加熱した。その後、乳鉢で粉砕し、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を得た。

【0053】このようにして得た $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を水に溶解させた水溶液を用い、実施例2と同様の方法で $\text{LiCoO}_2$ 表面に $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を担持し、この複合体を用い全固体リチウム二次電池を作製した。

【0054】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した結果、電池のインピーダンスは実施例2とほぼ同じ値を示し、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0055】(実施例4) 本実施例においては、リチウム塩化物として $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属塩化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0056】まず、 $\text{LiCl}$ と $\text{MnCl}_2$ をモル比で1:1の割合で水に溶解し、 $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ 水溶液を調製した。この水溶液に実施例1と同様の方法で $\text{LiCoO}_2$ 粉末を浸漬した後、水を蒸発させ、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を表面に担持した $\text{LiCoO}_2$ を得た。

【0057】 $\text{LiCoO}_2-\text{LiCl}$ 複合体に代えて、このようにして得た $\text{LiCoO}_2-\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ 複合体を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製した。

【0058】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した。その結果、 $\text{Li}_2\text{MnCl}_4$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0059】(実施例5) 本実施例においては、リチウム塩化物として $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属塩化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で

全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0060】まず、 $\text{LiCl}$ と $\text{FeCl}_2$ をモル比で1:1の割合で水に溶解し、 $\text{LiCl}-\text{FeCl}_2$ 水溶液を調製した。この水溶液に実施例1と同様の方法で $\text{LiCoO}_2$ 粉末を浸漬した後、水を蒸発させ、 $\text{Li}_2\text{CoCl}_4$ を表面に担持した $\text{LiCoO}_2$ を得た。

【0061】 $\text{LiCoO}_2-\text{LiCl}$ 複合体に代えて、このようにして得た $\text{LiCoO}_2-\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ 複合体を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製した。

【0062】この全固体リチウム二次電池を実施例1と同様の方法で充電した後、インピーダンスを測定した。その結果、 $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$ を $\text{LiCoO}_2$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0063】(実施例6) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0064】まず、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を以下の方法で合成した。

【0065】出発物質としては、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を用いた。これらの出発材料を、 $\text{Li}:\text{Mn}=1:2$ の組成比となるよう混合し、大気中、850°Cで8時間焼成した。

【0066】実施例1における $\text{LiCoO}_2$ に代えて、このようにして得た $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0067】その結果、 $\text{LiCl}$ を $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができる事がわかった。

【0068】(実施例7) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0069】まず、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を以下の方法により合成した。

【0070】出発物質としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ を用い、これらの出発材料を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=1:0.5:1.5$ の組成比となるよう混合し、大気中、850°Cで8時間焼成した。

【0071】このようにして合成した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を実施例1における $\text{LiCoO}_2$ に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0072】その結果、 $\text{LiCl}$ を1.0wt%担持す

ることにより、電池のインピーダンスはLiClを担持しない場合に比べて1/4以下にまで低下した。本実施例においてインピーダンス低減の効果が極めて顕著であった理由としては、正極活性物質が4.5V以上の高い電位を示すことから、LiClを担持する効果が大きなものとなっているものと考えられる。

【0073】以上のように、LiClをLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0074】(実施例8) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてLiCoMnO<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0075】まず、LiCoMnO<sub>4</sub>を以下の方法により合成した。

【0076】出発物質としては、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Co(OH)<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>を用い、これらの出発材料を、Li:Co:Mn=1:1:1の組成比となるよう混合し、大気中、850°Cで8時間焼成した。

【0077】このようにして合成したLiCoMnO<sub>4</sub>を実施例1におけるLiCoO<sub>2</sub>に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0078】その結果、LiClをLiCoMnO<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0079】(実施例9) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてLiNiVO<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0080】LiNiVO<sub>4</sub>は、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸ニッケル(NiCO<sub>3</sub>)、酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)をモル比で、1:2:1の比となるよう混合し、大気中、600°Cで24時間加熱して合成した。

【0081】このようにして合成したLiNiVO<sub>4</sub>を実施例1におけるLiCoO<sub>2</sub>に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0082】その結果、LiClをLiNiVO<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0083】(実施例10) 本実施例においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてLiCoPO<sub>4</sub>で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0084】LiCoPO<sub>4</sub>は、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、酸化コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、酸化リン(P

<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)をモル比で、3:2:3の比で混合し、大気中、800°Cで24時間加熱して合成した。

【0085】このようにして合成したLiCoPO<sub>4</sub>を実施例1におけるLiCoO<sub>2</sub>に代えて用いた以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池を作製し、そのインピーダンス特性を調べた。

【0086】その結果、LiClをLiCoPO<sub>4</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0087】(実施例11) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>で表される非晶質固体電解質に代えて、0.05Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0088】0.05Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質は、出発物質としてオルトケイ酸リチウム(Li<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)、硫化リチウムと硫化ケイ素をモル比で5:60:35の比で混合した混合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成した。

【0089】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびにLiClを担持しないLiCoO<sub>2</sub>を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。その結果、LiClをLiCoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができることがわかった。

【0090】(実施例12) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>で表される非晶質固体電解質に代えて、0.05Li<sub>2</sub>O-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0091】0.05Li<sub>2</sub>O-0.60Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質は、出発物質として酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、硫化リチウム、硫化ケイ素をモル比で5:60:35の比で混合した混合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成した。

【0092】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびにLiClを担持しないLiCoO<sub>2</sub>を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。その結果、LiClをLiCoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンス

を低減できることがわかった。

【0093】(実施例13) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>で表される非晶質固体電解質に代えて、0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0094】0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質は、出発物質として硫化リチウムと硫化ケイ素をモル比で6:4の比で混合した混合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成した。

【0095】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびにLiC<sub>1</sub>を担持しないLiCoO<sub>2</sub>を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価したところ、LiC<sub>1</sub>をLiCoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減できることがわかった。

【0096】(実施例14) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>で表される非晶質固体電解質に代えて、0.6Li<sub>2</sub>S-0.4P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0097】先ず、出発物質として、硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)と硫化燐(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)をモル比で3:2の割合で混合した。この混合物を石英管中に封入し、900℃で溶融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、0.6Li<sub>2</sub>S-0.4P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>で表される非晶質固体電解質を得た。

【0098】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびにLiC<sub>1</sub>を担持しないLiCoO<sub>2</sub>を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価したところ、LiC<sub>1</sub>をLiCoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減できることがわかった。

【0099】(実施例15) 本実施例においては、電解質として実施例1で用いた0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>で表される非晶質固体電解質に代えて、0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>で表される硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0100】先ず、出発物質として、硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)と硫化ホウ素(B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)をモル比で1:1の割合で混合したもの用いた以外は実施例14と同様の方

法により0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>で表される非晶質固体電解質を得た。

【0101】このようにして得た電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法で本発明による全固体リチウム二次電池、ならびにLiC<sub>1</sub>を担持しないLiCoO<sub>2</sub>を用いた比較例である全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価したところ、LiC<sub>1</sub>をLiCoO<sub>2</sub>表面に担持することにより電池のインピーダンスを低減することができた。

【0102】なお、本発明の実施例においては、正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>などリチウム電極基準で4.0V以上の電位を示すものについてのみ説明を行ったが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>あるいはMnO<sub>2</sub>などの3.0~4.0Vの電位を示すものについても同様の効果を得ることができる。

【0103】また、本発明の実施例においては、負極活物質として金属リチウムを用いた全固体リチウム二次電池について説明を行った。これは、正極インピーダンスを測定するにあたり、負極としてはインピーダンスの低いものを選択することで、本発明の効果が顕著に現れるためである。負極活物質としては、その他インジウム-リチウム合金などのリチウム含有合金、あるいは黒鉛-リチウム層間化合物、さらにはLi<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>やW<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>などの遷移金属酸化物や硫化物を用いた場合も同様の効果が得られることも言うまでもなく、本発明における全固体リチウム二次電池は、負極活物質として金属リチウムを用いたものに限定されるものではない。

【0104】また、本発明の実施例においては、リチウムイオン伝導性固体電解質として、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>系などのものについてのみ説明を行ったが、Li<sub>2</sub>S-A<sub>1</sub>S<sub>3</sub>等の実施例で説明を行わなかった他の硫化物系固体電解質などを用いた場合も同様の効果が得られることもいうまでもない。

### 【0105】

【発明の効果】以上のように、電解質が硫化物系リチウムイオン伝導性無機固体電解質を主体とし、かつ正極活物質がリチウム電極基準で3.0V以上の電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物である全固体リチウム二次電池において、前記酸化物の表面の少なくとも一部分にリチウム塩化物を担持することで、全固体リチウム二次電池のインピーダンスを低減することができた。

### 【図面の簡単な説明】

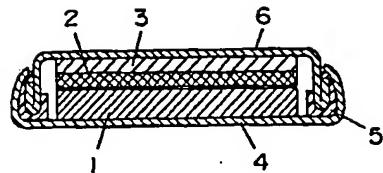
【図1】本発明の一実施例における全固体リチウム二次電池の構成断面図

### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 固体電解質層
- 3 負極
- 4 電池容器
- 5 ガスケット

6 蓋

【図1】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 01 M 4/62

識別記号

F I  
H 01 M 4/62

マーク (参考)  
Z

F ターム (参考)  
5H003 AA01 BB04 BD04  
5H014 AA02 EE10 HH01 HH04  
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AL12 AM11  
AM12 BJ03 BJ16 DJ09 EJ03  
EJ05 HJ01